

特 許 願 4

昭和 46 年 2 月 12 日

特 許 庁 長 官 殿

後記号なし ② 特願昭 46-6266

⑪ 特開昭 47-28431

⑬ 公開昭 47.(1972) 11. 1 (全 3 頁)

審査請求 有

⑩ 日本国特許庁

# ⑬ 公開特許公報

1. 発明の名称 ナトリウム-硫黄電池
2. 発明者

住 所 大阪府高槻市白梅町3番1号  
ユアサデンチ  
湯浅電池株式会社内  
氏 名 ヒロ イ トシ オ  
平 井 俊 雄

3. 特許出願人

郵便番号 569 電話高槻 (0726) 75-1161  
住 所 大阪府高槻市白梅町3番1号  
ユアサデンチ  
名称 668 湯浅電池株式会社  
代表者 ユ アサ ユウ イチ  
湯 浅 佑 一

4. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 願 書 副 本



## 明 細 書

1. 発明の名称 ナトリウム-硫黄電池

2. 特許請求の範囲

陽極部に多孔度 50~98%, 孔径 10~1000 μ の電導性結合体を用いることを特徴としたナトリウム-硫黄電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明はナトリウム-硫黄電池の陽極部に關するものである。

ナトリウム-硫黄電池は普通作動温度約 300 °C で熔融ナトリウムおよび熔融硫黄が次式 2Na + xS  $\xrightleftharpoons[\text{充電}]{\text{放電}}$  Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (普通 x = 5~3) の電気化学反応によつて電気を生み出す高温二次電池であり、理論的に大電流の引き出すことのできる高性能電池である。しかしながら、陽極反応物質である硫黄は電気絶縁体 ( $1.3 \times 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 375°C) であるので、電気化学反応を連続的に進めるためには電導性を与える必要がある。硫黄反応を第 1 図に従つて説明する。1 は陰極の端子、2 は熔融ナトリウム、3 はナトリウム

庁内整理番号

6356 51  
6708 51

⑫ 日本分類

57 A0  
57 C0

イオンの透過性を持ち、熔融ナトリウム、熔融硫黄、熔融硫化ナトリウムには透過性を持たない固体の電解質、一般にはベーターアルミナ製である。陰極端子 1 と陽極端子 6 を閉じると、熔融ナトリウムは陰極端子へ電子を授けて、ナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) となり、ベーターアルミナ固体電解質 3 を通つて陽極反応部分 4、へ移動する。陰極端子 1 より外部回路を通過つて陽極端子 6 に達し、電導材 (陽極) 5 を通つて、陽極反応部分 4 に含まれている熔融硫黄をイオン化してサルファイドイオン (S<sup>x-</sup>) とし、生じたサルファイドイオンはナトリウムイオンと反応して多硫化ナトリウムを生じる。

従来、電導材 (陽極) として黒鉛粉末のごとき電導性物質で、しかも硫黄あるいは多硫化ナトリウムに耐腐食性のある物質を硫黄に添加したが、各黒鉛粉末間の接触抵抗が大きく、又同時に陽極端子との接触も悪く、放電時の電圧降下が大で、大電流密度で放電できないことが判つた。この問題を解決するために、本発明者は

ナトリウム-硫黄電池の陽極電導材として最適なグラファイト（カーボン）のフェルトあるいはウールを見出した。この電導材は陽極端子より離れた部分にある硫黄に電子を与え、あるいは充電時には反応生成物である多硫化ナトリウムより電子を受け取る座（electrochemical reaction sites）をできる限り多数とし、電極反応をスムーズに進めて、電池性能を向上させる目的で使用するが、この目的のためには、できる限り多孔度が小さく、孔径の小さいグラファイト（カーボン）のフェルト又はウールを使用すればよい。しかしながら、この電導材のために硫黄あるいは多硫化ナトリウムの移動が障害をうけると、電池反応を行ない得る座は充分あつても、物質の移動が不充分となり、分極を大きくし、電池の内部抵抗を増加する結果に陥る。このためには、多孔度の大きい、孔径の大きなグラファイト（カーボン）のフェルト又はウール或はクロスを使用する方が好ましい。この相反する2つの要求を満足すべき形状のグ

-5-

部への端子（ステンレスネット）27より構成されている。28、29はそれぞれ陰極部、陽極部の蓋でガラス半田により密閉されている。電池試験は300°C、電流密度-電圧特性の測定は、各電流密度で10秒放電して、その間の平均電圧を表示した。容量比較は100mA/cdで1.0Vになるまで放電した。グラファイト（カーボン）のフェルト又はウール或はクロスの性能を比較するための基準として、多孔度45%、平均孔径20μmの多孔性カーボン（A）を使用した。陽極部を140°Cに加熱後、溶融硫黄を真空注入した。

第3図は多孔度80%、平均孔径240μmのグラファイトフェルト（B）を用いた場合と、前記多孔性カーボンを用いた場合の電流密度-電圧特性の比較であり、Aでは70mA/cdで1.0V以下になつたのに対し、Bでは200mA/cdでも1.5Vあり、内部抵抗が大巾に下つていることを示している。電流密度100mA/cd、終止電圧1.0Vの条件で容量を試験した結果、Aでは28WHであつたのに対して、Bでは196WHであつた。

-5-

ラファイト（カーボン）のフェルト又はウールを陽極部の電導材として用いると、電池性能が従来の電導材（例えば黒鉛粉末）使用の場合に比較し、大巾に向上した。以下ナトリウム-硫黄電池、陽極部電導材として本発明者が発明したグラファイト（カーボン）の繊維より成るフェルト又はウール或はクロスの形状を実施例により説明する。

#### 実施例 1

第2図はグラファイト（カーボン）のフェルト又はウールの性能を試験するためのナトリウム-硫黄電池である。21は陰極反応物質であるナトリウム、固体電解質管22は、ベーターアルミナ製で厚さ1mm、外径10mm、長さ100mmで、26はステンレス製の陰極端子である。陽極部は陽極反応物質容器を兼ねた電槽25（ステンレス製）の内部にあり、陽極反応物質である硫黄を含有したグラファイト（カーボン）のフェルト又はウール或はクロス23、それにグラファイト（カーボン）のフェルト又はカーボン23より外

-4-

#### 実施例 2

多孔度95%、平均孔径350μm（C）のグラファイトフェルトを使用し、実施例1と同様の比較試験を行つた。その結果を第4図に示した。放電容量は202WHであつた。基準の多孔性カーボンに比較し、高性能であることは明らかである。

#### 実施例 3

多孔度97%、平均孔径170μm（D）のカーボンフェルトを使用し、実施例1と同様の比較試験を行つた。その結果を第5図に示した。放電容量は185WHであつた。

#### 実施例 4

多孔度99%、孔径100~2000μmのグラファイトウール（E）を電導材とした場合には、電圧が放電直後では1.8V程度あるが、不安定で、かつ数秒間で降下する（第6図）。又放電容量は4.1WHであつた。放電電圧が低く、不安定であつた原因は、グラファイトウールと硫黄との接触面積が不足したため分極が大きくなつたためである。放電容量が少ないことは硫黄の利用率が低

-6-

いことを示している。

#### 実施例 5

多孔度70%、平均孔径200 $\mu$ のグラファイトクロス(7)を使用した場合には、第7図のごとき結果を得た。放電容量は17.5WHであつた。

#### 実施例 6

多孔度65%、平均孔径150 $\mu$ のカーボンフェルト(6)を使用した場合には、第8図のごとき結果を得た。放電容量は9.7WHであつたが、これは反応物質である硫黄の絶対量が、カーボン量増加のために不足したためである。

#### 実施例 7

多孔度48%、平均孔径8 $\mu$ の多孔性カーボン(4)を使用した場合には、第9図のごとき結果を得た。放電容量は3.2WHと小さい。これは硫黄の絶対量の不足と、孔径が小さいために反応生成物の拡散が悪いためである。

以上の実施例により、ナトリウム-硫黄電池の陽極に用いる電導性結合材として多孔度50~98%、平均孔径10~1000 $\mu$ のグラファイト(カ

ーボン)のフェルト又はウール或はクロスを使用することにより、本質的には絶縁物である硫黄に充分な電導性を与え、かつ、反応物質、および反応生成物の拡散あるいは移動を妨げることなく、電池性能を向上させることができる。

従つて本発明はナトリウム-硫黄電池の性能向上に寄与するところは非常に大である。

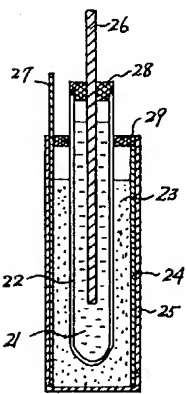
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はナトリウム-硫黄電池の反応機構を示したもので、第2図は本発明のグラファイト(カーボン)のフェルト又はウール或はクロス23を用いたナトリウム-硫黄電池の一実施例を示す縦断面図で、21は熔融ナトリウム、22は固体電解質、26、27は陰、陽極端子である。第3~9図は各種グラファイト(カーボン)のフェルト又はウール或はクロスを用いたナトリウム-硫黄電池の電流密度-電圧特性図である。

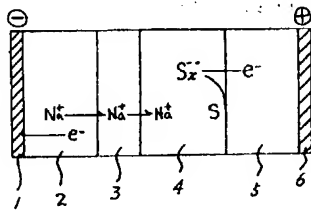
出願人 湯浅電池株式会社

代表者 湯浅 佑一

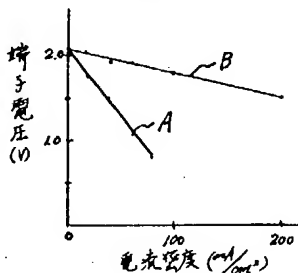
第2図



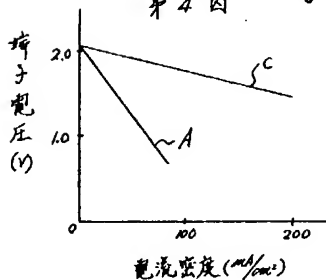
第1図



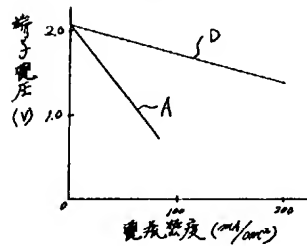
第3図



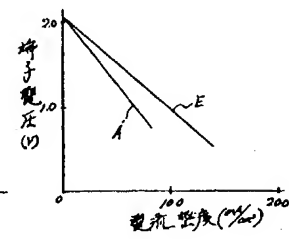
第4図



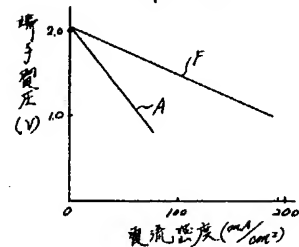
第5図



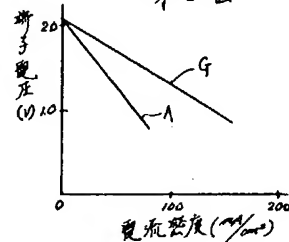
第6図



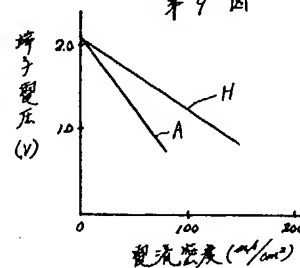
第7図



第8図



第9図



[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

DERWENT-ACC-NO: 1972-79995T

DERWENT-WEEK: 197251

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sodium-sulphur secondary battery - with low voltage drop because of contact resistance

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

YUASA BATTERY CO LTD

YUAS

PRIORITY-DATA: 1971JP-0006266 (February 12, 1971)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 47028431 A](#)

000

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 47028431A

BASIC-ABSTRACT:

The battery comprises an anode activator or melted sodium, a cathode activator of melted sulphur and a solid electrolyte of beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The sulphur is an electric insulator so that it is necessary to increase conductivity of the sulphur to react electrochemically in the battery. It is essential to use a porous conductor consisting of graphite felt or cloth having a degree of porosity of 50% to 98% with pore dia. of 10  $\mu$  to 1000  $\mu$  as a cathode member to increase the conductivity of the cathode.

TITLE-TERMS: SODIUM SULPHUR SECONDARY BATTERY LOW VOLTAGE DROP CONTACT RESISTANCE

DERWENT-CLASS: L03

CPI-CODES: L03-E01B;

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)